



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Intensidade do feixe difratado – Pte 02

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;

Intensidade do feixe difratado

A influência do sistema cristalino no fator de estrutura

- O fator de estrutura depende da posição dos átomos da estrutura cristalina;
- Mas temos estruturas cristalinas semelhantes em cada sistema cristalino;
- Por exemplo: Cúbico de corpo centrado, Tetragonal de corpo centrado e Ortorrômbico de corpo centrado;
- Ou seja, o fator de estrutura é independente do formato e tamanho da célula unitária;
- Ou seja, para qualquer estrutura de corpo centrado, não haverá o surgimento dos planos $h + k + l = \text{ímpar}$.

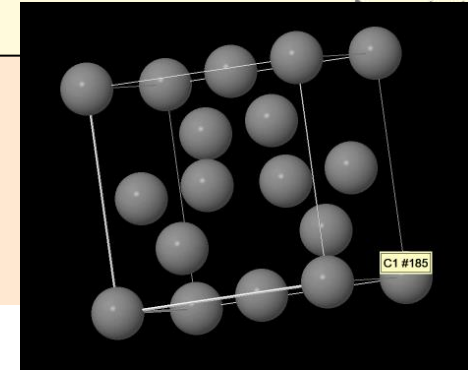
Intensidade do feixe difratado

Resumo

- Algumas regras estão resumidas abaixo;

Table 4-1

Bravais lattice	Reflections possibly present	Reflections necessarily absent
Simple Base-centered Body-centered Face-centered	all h and k unmixed* $(h + k + l)$ even $h, k,$ and l unmixed	none h and k mixed* $(h + k + l)$ odd $h, k,$ and l mixed



- Deve-se tomar um cuidado com essa tabela!

- O diamante é cúbico de face centrada e possui 8 átomos dentro de cada célula e um novo calculo deverá ser feito.

Intensidade do feixe difratado

Cálculo da intensidade relativa dos picos

- Para calcular a intensidade dos raios difratados é necessário levar em consideração 6 aspectos;

- 1) Fator de espalhamento atômico;
- 2) Fator de estrutura;
- 3) Fator de multiplicação;
- 4) Fator de Lorentz;
- 5) Fator de absorção;
- 6) Fator de temperatura.

Intensidade do feixe difratado

Fator de multiplicação

- Vamos considerar a reflexão do plano (100) para uma rede cúbica;
- Qual a diferenças entre os plano da família {100};
- Algumas das partículas de pós pode estar orientada em qualquer um dos planos da família <100>;
- Quanto maior a quantidade de planos dentro de uma família, maior a probabilidade deste plano sofrer a difração;
- Por exemplo: Existem 6 e 8 planos nas famílias (100) e (111);
- Logo, existirá muitas mais partículas orientadas em algum plano da família (111) do que da família (100);
- O fator de multiplicação será igual ao número de planos dentro de uma família de planos;
- O fator de multiplicação dos planos (100) e (111) é 6 e 8 respectivamente.

Intensidade do feixe difratado

Como calcular o fator de multiplicação

APPENDIX 13

MULTIPLICITY FACTORS FOR THE POWDER METHOD

<i>Cubic:</i>	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{0kl}{24^*}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
<i>Hexagonal and Rhombohedral:</i>	$\frac{hk \cdot l}{24^*}$	$\frac{hh \cdot l}{12^*}$	$\frac{0k \cdot l}{12^*}$	$\frac{hk \cdot 0}{12^*}$	$\frac{hh \cdot 0}{6}$	$\frac{0k \cdot 0}{6}$	$\frac{00 \cdot l}{2}$
<i>Tetragonal:</i>	$\frac{hkl}{16^*}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hk0}{8^*}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
<i>Orthorhombic:</i>	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{00l}{2}$
<i>Monoclinic:</i>	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
<i>Triclinic:</i>	$\frac{hkl}{2}$						

Intensidade do feixe difratado

Fator de Lorentz (fator de polarização)

- Esta associada com fatores trigonométricos do experimento;
- O mesmo pode ser descrito como:

Fator de polarização – Lorentz

$$= \left(\frac{1 + \cos(2\theta)^2}{\sin(\theta)^2 \cdot \cos(\theta)} \right)$$

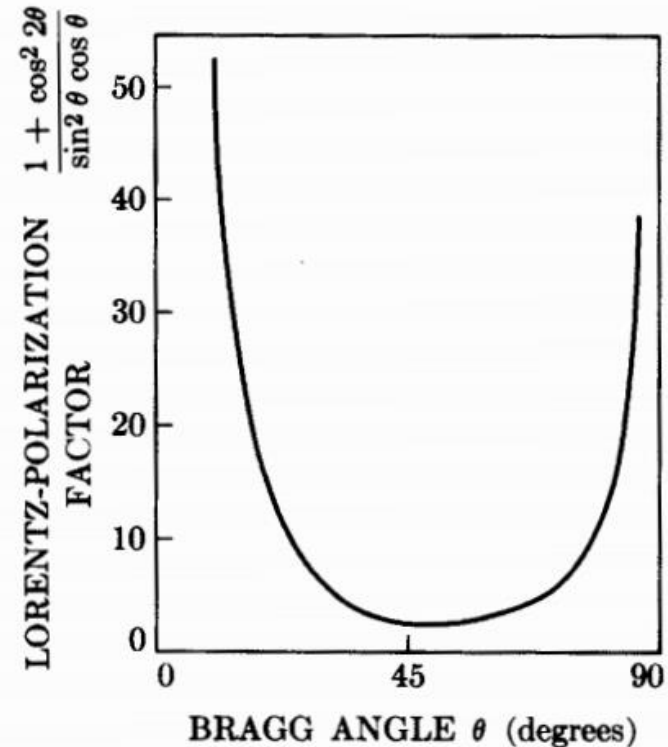


Fig. 4-17 Lorentz-polarization factor.

Intensidade do feixe difratado

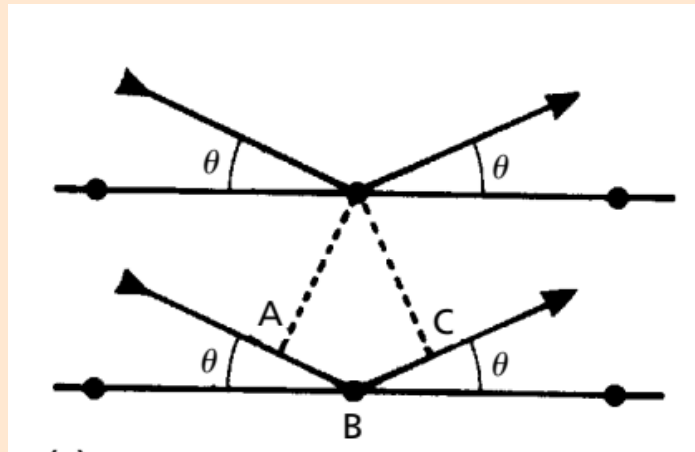
Fator da absorção (“A”)

- Está relacionado com a absorção do material em si;
- Quanto maior o coeficiente de absorção, menor será a intensidade dos raios difratados;
- Este fator é independente de θ e corresponde a $\frac{1}{2} \mu$;
- Quando θ é baixo, a área irradiada é grande, mas a profundidade de penetração é pequena no material;
- Quando θ é grande, a área irradiada é pequena, mas a profundidade de penetração é grande no material;
- Como o fator de absorção é independente do ângulo, a sua influência será igual para todos os ângulos e por essa razão não é levado em consideração no calculo da intensidade relativa.

Intensidade do feixe difratado

Fator de temperatura

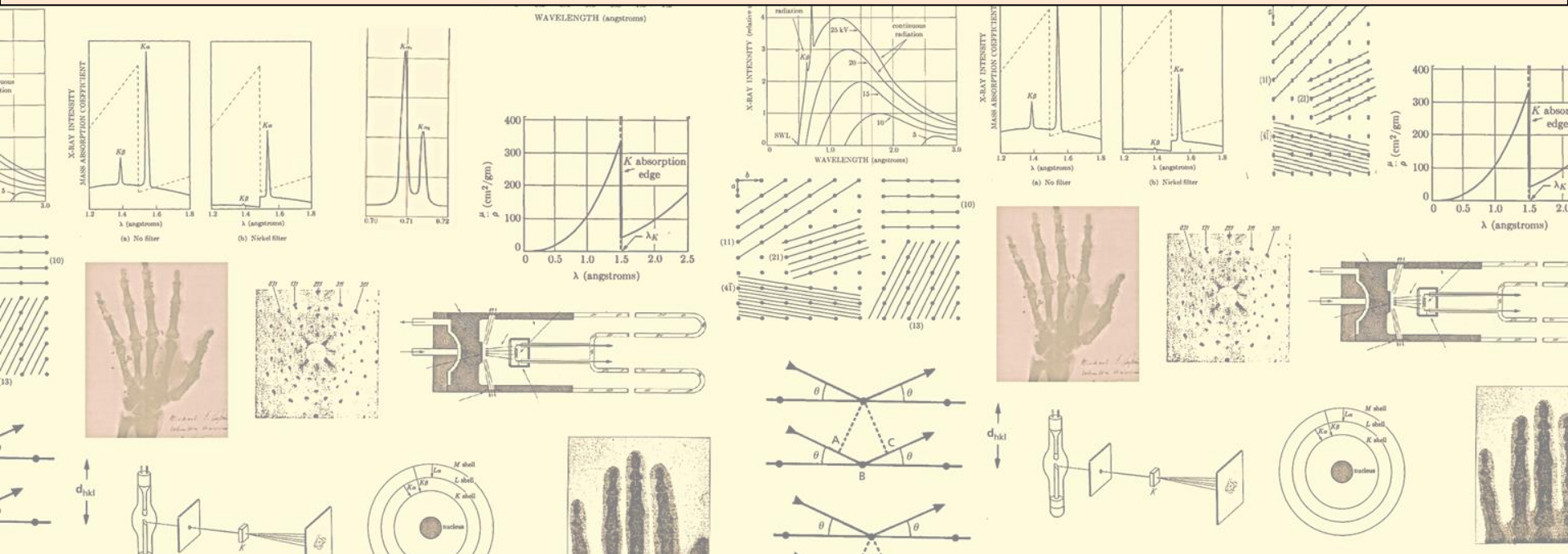
- Até o presente momento, colocamos os átomos em posições fixas na rede;
- Mas isso é verdade?
- Os átomos estão submetidos a vibrações térmicas;
- A amplitude dessa vibração aumenta com o aumento da temperatura;
- Por exemplo: Os átomos de alumínio em temperatura ambiente tem uma vibração média de $0,17 \text{ \AA}$ (6% do parâmetro de rede).

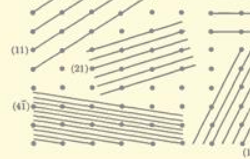
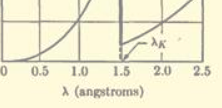


Intensidade do feixe difratado

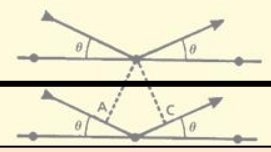
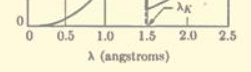
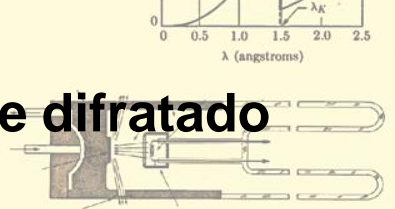
Principais efeitos da temperatura

- Nós não estamos interessados em avaliar o efeito do aumento da temperatura da difração de raios X;
- E sim o efeito da temperatura ao longo da intensidade dos picos ao longo de 2θ .





Intensidade do feixe difratado



Principais efeitos da temperatura

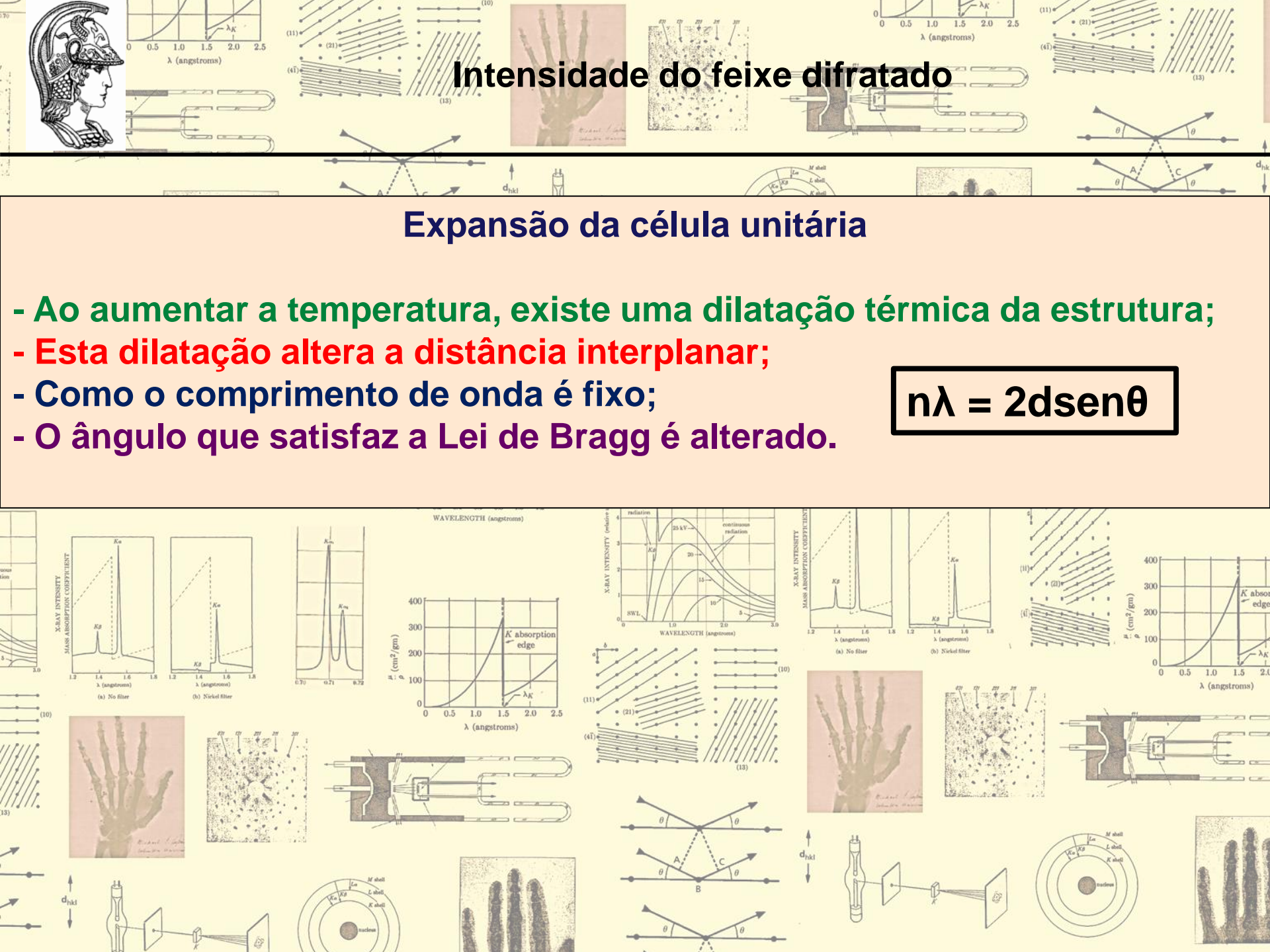
- Os picos de difração ocorrem para menores valores de θ ;
- A intensidade das linhas de difração diminuem;
- A intensidade do ruído de fundo aumenta.

Intensidade do feixe difratado

Expansão da célula unitária

- Ao aumentar a temperatura, existe uma dilatação térmica da estrutura;
- Esta dilatação altera a distância interplanar;
- Como o comprimento de onda é fixo;
- O ângulo que satisfaz a Lei de Bragg é alterado.

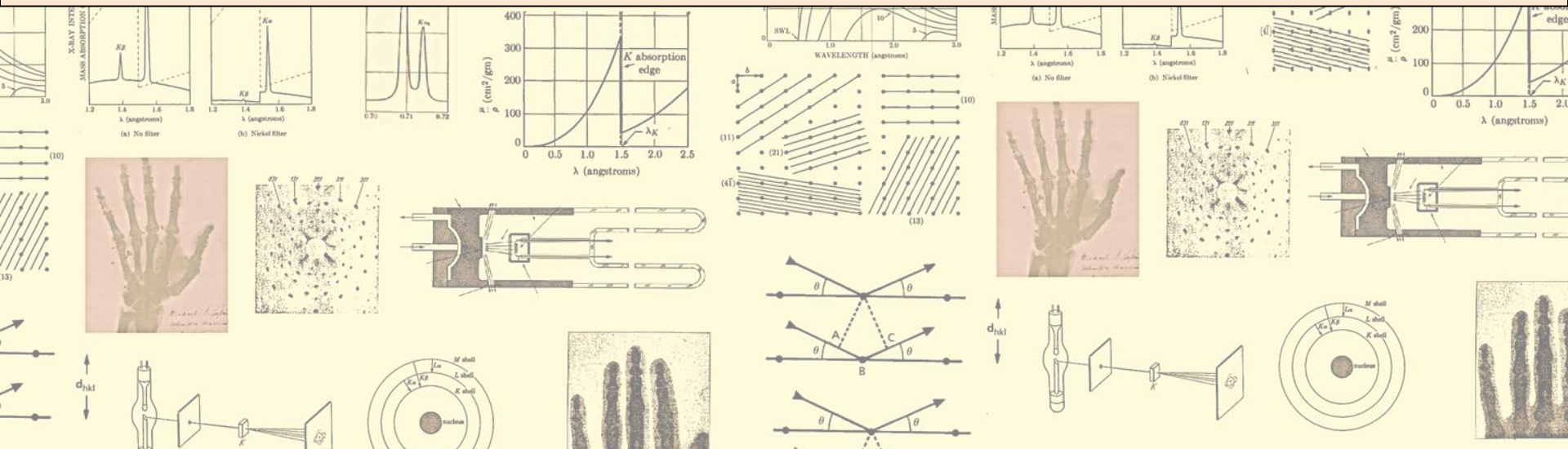
$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$



Intensidade do feixe difratado

Diminuição da intensidade dos picos

- Conforme a temperatura aumenta;
- E o fenômeno da difração corresponde a uma interferência construtiva de raios difratados;
- Logo, a alteração das posições dos átomos irá diminuir a quantidade de raios difratados;
- Reduzindo a intensidade dos picos.



Intensidade do feixe difratado

Diminuição da intensidade dos picos

- A alteração da intensidade varia com a relação u/d ;
- Onde “ u ” é a vibração térmica e “ d ” é o parâmetro de rede;
- Logo, como em altos ângulos o valor de “ d ” é menor;
- A influência da temperatura será maior.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

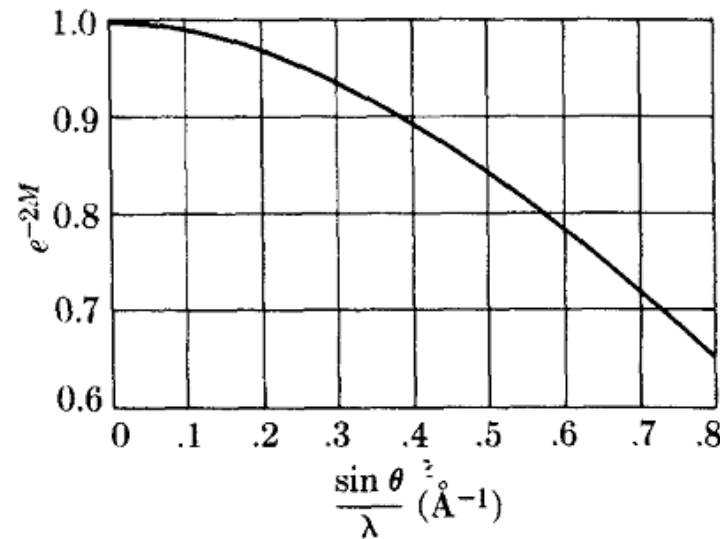


Fig. 4-20 Temperature factor e^{-2M} of iron at 20°C as a function of $(\sin \theta)/\lambda$.

Intensidade do feixe difratado

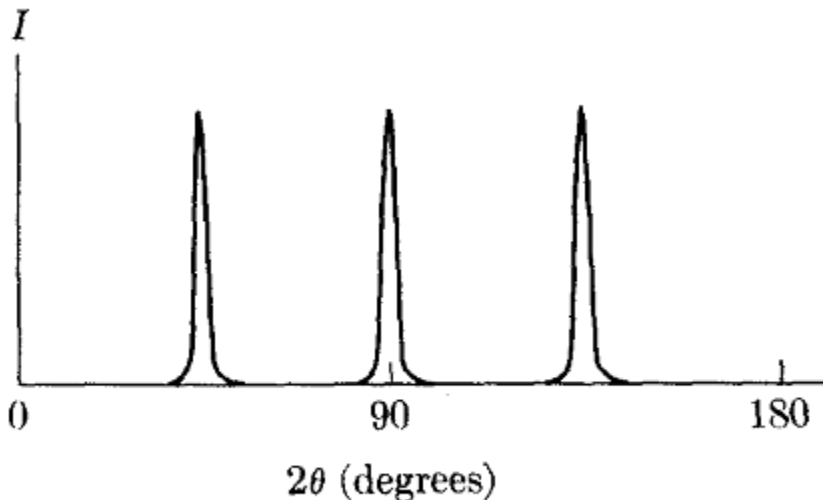
O fator de temperatura

- O fator de temperatura é definido como “ e^{-2M} ”;
- Corresponde a um valor que deverá ser multiplicado ao valor da intensidade dos picos;
- Por exemplo: O chumbo em 20°C sofre difração com uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ em $2\theta = 161^\circ$;
- Neste caso, como o fator de temperatura é $e^{-2M} = 0,18$;
- O pico terá apenas 18% da sua intensidade máxima.

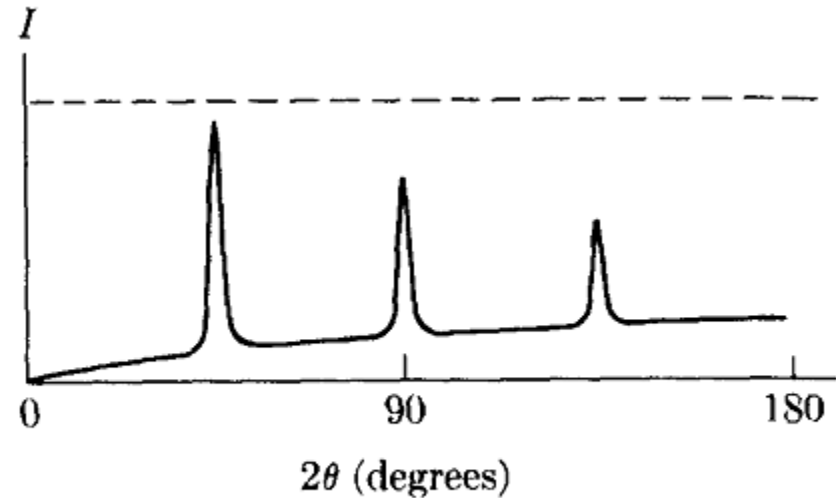
Intensidade do feixe difratado

A intensidade do ruído de fundo aumenta.

- Vibração térmica gera difrações de baixas intensidades;
- O mesmo é chamado de espalhamento difuso pela temperatura;
- O mesmo não se manifesta no formato de um pico;
- E somente aumenta o ruído de fundo, especialmente para altos ângulos;
- Podendo mascarar alguns picos para altos ângulos.



(a) No thermal vibration



(b) Thermal vibration

Intensidade do feixe difratado

Intensidade das linhas de difração

- Para calcular a intensidade relativa dos picos deve-se usar:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) A(\theta) e^{-2M}$$

- Identifique na equação acima cada um dos fatores que foram discutidos anteriormente:

- 1) Fator de espalhamento atômico;
- 2) Fator de estrutura;
- 3) Fator de multiplicação;
- 4) Fator de Lorentz;
- 5) Fator de absorção;
- 6) Fator de temperatura.

Intensidade do feixe difratado

Exemplo

- Para calcular a intensidade dos raios difratados é necessário levar em consideração 6 aspectos;

- 1) Fator de espalhamento atômico;
- 2) Fator de estrutura;
- 3) Fator de multiplicação;
- 4) Fator de Lorentz;
- 5) Fator de absorção;
- 6) Fator de temperatura.

Intensidade do feixe difratado

Exemplo

- O fator de absorção é independente do ângulo, logo, não influenciará na intensidade relativa dos picos;

- 1) Fator de espalhamento atômico;
- 2) Fator de estrutura;
- 3) Fator de multiplicação;
- 4) Fator de Lorentz;
- 5) Fator de absorção;
- 6) Fator de temperatura.

Intensidade do feixe difratado

Exemplo

- O fator de absorção é independente do ângulo, logo, não influenciará na intensidade relativa dos picos;

- 1) Fator de espalhamento atômico;
- 2) Fator de estrutura;
- 3) Fator de multiplicação;
- 4) Fator de Lorentz;
- 5) Fator de absorção;
- 6) Fator de temperatura.

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \cdot 2M.$$

Intensidade do feixe difratado

Exemplo

- O fator de temperatura é de difícil cálculo e para o efeito de exercício, pode ser desconsiderado (gera pequenos erros na intensidade relativa);

- 1) Fator de espalhamento atômico;
- 2) Fator de estrutura;
- 3) Fator de multiplicação;
- 4) Fator de Lorentz;
- 5) Fator de absorção;
- 6) Fator de temperatura.

(Exact)
$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$$

(Approximate)

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$$

Intensidade do feixe difratado

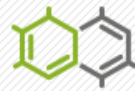
Calculo da intensidade dos picos difratadas

Calcule a intensidade relativa das linhas difratadas pelo Cobre.
Dados: $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ (Cu $k\alpha$), $a = 3,615 \text{ \AA}$ e tem uma estrutura CFC.

1	2
Line	hkl
1	111
2	200
3	220
4	311

Intensidade do feixe difratado

Base de dados de Cristalografia (<https://bdec.dotlib.com.br/inicio>)



BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

Para acessar as bases de estruturas cristalinas, é preciso uma conta de acesso. Se você já possui uma conta, entre no sistema preenchendo os campos abaixo:

Verificação de Segurança



Não sou um robô



reCAPTCHA
Privacidade - Termos

[Não consegue acessar sua conta?](#)

[Suporte Técnico](#)

LOGIN

[Não tem uma conta? Crie uma agora!](#)

Observe que, para criar uma conta, você precisa estar ligado a um programa de graduação ou/e pós-graduação

Intensidade do feixe difratado

Base de dados de Cristalografia (<https://bdec.dotlib.com.br/inicio>)

CRYSTMET

CRYSTMET

O CRYSTMET contém dados de química, cristalografia e dados bibliográficos junto com comentários associados a respeito de detalhes experimentais de cada estudo.

ACESSAR



ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

Contém informações sobre compostos inorgânicos de estrutura cristalina: nomenclatura; fórmula molecular; propriedades cristalográficas; condições de determinação das propriedades cristalográficas e referências bibliográficas de onde foram extraídas as informações.

ACESSAR

Mineralogy Database

Mineralogy Database

Base de dados com milhares de minerais, suas respectivas descrições, links e ampla galeria de imagem. Cada mineral possui uma página e link para tabelas com dados cristalográficos, difração de raios X (método do pó), composição química, propriedades física e óticas...

ACESSAR

NUCLEIC ACID DATABASE

Nucleic Acid Database

Repositório de estruturas tridimensionais informativas sobre ácido nucleico. A NDB segue o formato de dicionário utilizado pelo Worldwide Protein Data Bank.

ACESSAR

Intensidade do feixe difratado

Base de dados de Cristalografia (<https://bdec.dotlib.com.br/inicio>)

Struct. formula	Al ₂ O ₃	Structure type	Corundum#Al ₂ O ₃
Cell parameter	4.7607(9) 4.7607(9) 12.9947(17) 90 90 120	Space group	R -3 c H (167)
Cell volume	255.06 [Å ³]	Z	6
Temperature	room temperature	Pressure	1 [MPa]
Data quality	High quality	R-value	0.03
Author	Finger, L.W.; Hazen, R.M.	Title	Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar
Reference	Journal of Applied Physics (Melville, NY, United States) (1978) 49, (*) p. 5823-5826	DOI	10.1063/1.324598

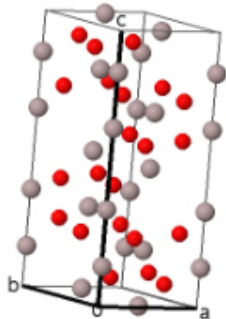
Details

Expand all

Visualization

Published Crystal Structure

HM: R -3 c H
 $a = 4.761 \text{ \AA}$
 $b = 4.761 \text{ \AA}$
 $c = 12.995 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90.000^\circ$
 $\beta = 90.000^\circ$
 $\gamma = 120.000^\circ$



Powder Pattern

